



(2,000円)

特 許 願 (1)

昭和50年5月23日

特許庁長官 殿

1. 発明の名称

エキソセイブ セイセイ
ブレーキ液組成物の精製法

2. 発明者

キョウトフジウエウシク センギョウ
京都府城陽市久世下大谷 6-165
センダヒサカズ
千田 寿一

方式 (1) 書

(ほか 2名)

3. 特許出願人

京都市下京区西七条東久保町55
(350) 第一工業製薬株式会社
代表者 園 敏 彦

4. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1通
- (2) 図面 1通
- (3) 劇本 1通
- (4) 出願審査請求書 1通

50 062410



明 細 書

1. 発明の名称

ブレーキ液組成物の精製法

2. 特許請求の範囲

アルカリ触媒の存在下で低級アルコールとアルキレンオキサイドとを反応させることによって得られる粗製ポリオキシアルキレンアルキルエーテルを精製するに際して、順次以下の工程を経ることを特徴とするブレーキ液組成物の精製法。

- (1) 硫酸アルミニウムおよび硫酸マグネシウムよりなる混合吸着剤、活性炭で順次もしくは同時に処理する。
- (2) トッピングにより低沸点組成物を留去する。
- (3) 濾過する。
- (4) C_{11} ~ C_{22} の有機酸でpHを6.0~7.2に調整する。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリオキシアルキレンアルキルエーテルよりなるブレーキ液組成物の精製法に関する。

ブレーキ液は自動車の安全性という面より考慮すれば重要な油剤であり、今日自動車の大型化、高速化とあいまって、それらに適合したブレーキ液の開発が要求されている。従来より使用されているブレーキ液としてはポリオキシアルキレンアルキルエーテルがある。

自動車用ブレーキ液の品質はJIS-K2253に規格が記載されており、例えば2種2号の場合の代表的な規格を第1表に抜粋すると、

① 日本国特許庁
公開特許公報

①特開昭 51-138279

④公開日 昭51.(1976)11.29

②特願昭 50-62410

②出願日 昭50.(1975)5.23

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

6865 46
7248 43

⑤日本分類

54 B47
16 B461

⑥Int.Cl²

C10M 3/14
C07C 43/10

第1表

沸 点(℃)	190以上
動粘度(-40℃)	1800cSt以下
高温安定性 (185±2℃, 2時間)	沸点変化 (1) 沸点225以下の場合、沸点変化3以内 ただし、沸点188以上 (2) 沸点225以上の場合、沸点変化 $[3+0.05 \times (\text{沸点}-225)]$ 以内
金 属 腐 食	1. 金属試験片(ぶき板、銅、アルミニウム、鋳鉄、黄銅、鋼)の重量変化量(%) 2. 外観: ピッチングまたは荒れのないことなど 3. 試験後の液の性状: 金属片などの表面に付着しないこと 沈殿物は遠心分離後0.10%以下であることなど
耐 摩 性 B	-50±2℃, 6±0.2時間で試料びんを通して経べい率試験紙の境界線が明らかに識別できること 分離、沈殿を認めないことなど
pH	7.0~11.5

であり、このような規格に合格したものでなければならない。このため、高級なブレーキ液としての要求性状を満足させるには、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルについては、通常の簡単な精製法では不可能である。

すなわち、一般的な製法による粗製ポリオキシアルキレンアルキルエーテルには、ブレーキ液の沸点を低下せしめる水反応アルコールおよびアルキレンオキサイド付加モル数の少ない低重合度組成物、耐摩性を低下せしめるアルキレンオキサイド付加モル数の

多い高重合度組成物および金属を腐食する。もしくは高温時にポリオキシアルキレンアルキルエーテルの分解を促進する酸、塩基等が存在する。そして、これらはいずれもブレーキ液の性状に好ましくない影響を与え、JIS 不適合品しか得られない場合がほとんどである。このため、種々特別の精製法が開発され、例えばブレーキ液に使用する場合は精製ポリオキシアルキレンアルキルエーテルに関する公知の精製法としては、特公昭38年24259号公報、特公昭45年21085号公報、特公昭45年23052号公報および特公昭47年34306号公報等がある。

しかしながら、これら公知の精製法には脱塩効果が悪い、得られたポリオキシアルキレンアルキルエーテルの高重合および低温安定性が悪い、不純物すなわちアルカリ触媒が有機酸塩の形で存在し、これが反応時間の延長および活性炭の吸着容量の低下となる等の欠点が存在する。

本発明者等は上記欠点を改良するため鋭意研究を重ねた結果、本発明を提供するに至つたものである。すなわち、アルカリ触媒の存在下で低級アルコールとアルキレンオキサイドとを反応させることによつて得られる粗製ポリオキシアルキレンアルキルエーテルを精製するに際して、順次以下の工程を経ることを特徴とするブレーキ液組成物の精製法である。

- (1) 珪酸アルミニウムおよび珪酸マグネシウムよりなる混合吸着剤、活性炭で順次もしくは同時に処理する。
- (2) トッピングにより低沸点組成物を留去する。
- (3) 蒸過する。
- (4) $C_{11} \sim C_{22}$ の有機酸でpHを6.9~7.2に調整する。

- 3 -

ブレーキ液組成物を提供する等の顕著な効果を与える。

以上の処理により、粗製ポリオキシアルキレンアルキルエーテル中のアルカリはほとんど除去される。次に活性炭による処理を行なう。

本発明において使用される活性炭とは、一般に市販されている微粒の粉末活性炭である。

混合吸着剤で処理したポリオキシアルキレンアルキルエーテルには、流出もしくは蒸出した珪酸金属塩、混合吸着剤処理およびアルキレンオキサイド反応時に副生する副生物等が含まれている。

珪酸金属塩の存在はブレーキ液の耐摩性悪化、沸点低下、金属腐食および着色等の原因となり、また副生物の存在は、高温安定性悪化、金属腐食および着色等の原因となる。

これらの珪酸金属塩および副生物を除去するため、活性炭でポリオキシアルキレンアルキルエーテルを処理する。

活性炭の使用量は、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルに対し0.2~1.5%、好ましくは0.5~1.0%である。

本発明における活性炭処理は、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルに所定量の活性炭を添加し、温度30~65℃で20~60分間行なう。ただし、活性炭処理は、混合吸着剤による処理と同時に進めてもよい。活性炭による処理を行なつた後、低沸点組成物すなわち未反応アルコールおよびアルキレンオキサイド付加モノ数の異なる低重合度組成物等をトッピング（例えば65℃/5mmHg）で留去する。

トッピングを行なつた後、蒸過する。蒸過においては蒸過速度はやめるため、蒸過助剤を使用した方が望ましい。

- 5 -

特開 昭51-138278 (2)

本発明において使用される混合吸着剤とは、珪酸アルミニウムおよび珪酸マグネシウムよりなる吸着剤で、両者の配合比は、珪酸アルミニウム：珪酸マグネシウム=20~50：80~50、好ましくは30~40：70~60であり、この範囲を越えると混合効果は著しく低下する。

混合吸着剤の使用量は粗製ポリオキシアルキレンアルキルエーテル中のアルカリ触媒量に対し4~7倍量である。

混合吸着剤による処理は粗製ポリオキシアルキレンアルキルエーテルに、所定量の混合吸着剤を添加し、窒素ガス雰囲気中にて温度70~110℃、好ましくは80~95℃で20~90分間、好ましくは30~60分間行なう。混合吸着剤の処理温度は分解を防止するため、できるだけ低温で行なうのが望ましいが、70℃以下の温度では脱アルカリが不十分となり、また処理時間が著しく延長する等の点で望ましくない。

110℃以上の温度では脱アルカリ効果が全く見あたらず、逆にポリオキシアルキレンアルキルエーテルの分解が促進される。

さらに処理時間は短時間の方が好ましいが、20分間以下では脱アルカリは不十分である。脱アルカリ効果は処理時間と比例して増大するが、一定時間をすぎると平衡状態となり、90分間以上では脱アルカリ効果は顕著に向上せず、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの分解もしくは混合吸着剤の著しく溶解混入等が生じる。

珪酸アルミニウムおよび珪酸マグネシウムを適宜配合した混合吸着剤を使用することは、得られるブレーキ液組成物を中性に近づける、ブレーキ液組成物の分解がほとんどない、塩類の少ないブ

- 4 -

雷過助剤の使用量は、粗製ポリオキシアルキレンアルキルエーテルに対し0.2~1.5%である。ただし、雷過助剤を使用する場合はトッピング開始前に予め混合しておく必要がある。

このようにして得られたポリオキシアルキレンアルキルエーテルを有機酸でpH 6.9~7.2に調整する。

本発明において使用される有機酸とは、 $C_{11} \sim C_{22}$ 好ましくは $C_{15} \sim C_{22}$ の有機酸で、例えば脂肪酸、酢酸、プロピオン酸、カプリン酸、カブロン酸、ラウリン酸、オレイン酸、酒石酸、サリチル酸、安息香酸、 C_{10} の3級カルボン酸等の脂肪族系および芳香族系有機酸である。有機酸の使用量は数ppmの微量である。

本発明において得られたポリオキシアルキレンアルキルエーテルは、ブレーキ液組成物としての要求性状を十分満足させるものである。

以下に本発明の実施例を示す。ただし、実施例中および部は重量を基準としたものである。

実施例

(1) 粗製ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの合成

メタノール588部にナトリウムメタワート6部を溶解し、予め窒素置換後10mmHg以下に減圧したオートクレーブに吸引して仕込む。温度を75℃に昇温せしめ、エチレンオキサイドを徐々に導入する。反応温度75±5℃、反応圧力1.0±0.5kg/cm²の条件下でエチレンオキサイド2347部を反応せしめた。さらに反応温度75±5℃、反応圧力2.5±0.5kg/cm²でプロピレンオキサイド1065部を反応せしめた。

本粗製ポリオキシアルキレンアルキルエーテルを以下の各精製

- 6 -

に供試した。

(2) 粗製ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの精製

粗製ポリオキシアルキレンアルキルエーテルに混合吸着剤を加え、酸素ガス雰囲気において所定の温度および時間で処理する。次に活性炭（白サギWC 8/32、白サギA --- 武田薬品工業株式会社製・商品名）および疎過助剤（トプロ #31 --- 昭和化学工業株式会社製・商品名）を加え、所定の温度および時間で処理した後、トッピング（65 μ /5mmHg）で低沸点組成物を留去し、密閉状態で通過する。

得られた溶液すなわちポリオキシアルキレンアルキルエーテルを有機酸でpH 6.9~7.2に調整する。

第2表に実験例を示す。

- 7 -

第 2 表

項 目 実 験 例	混合吸着剤処理				活 性 炭 処 理				トッピング		疎 過		pH 調整	
	疎酸アルミ ニウム使用 量 (g)	疎酸マグネ シウム使用 量 (g)	温 度 ($^{\circ}$ C)	時 間 (分)	種 類	使用量 (g)	温 度 ($^{\circ}$ C)	時 間 (分)	温 度 ($^{\circ}$ C)	減圧度 (mmHg)	助 剤	使用量 (g)	アルカリ 分析値 (ppm)	有 機 酸
1	0.4	0.6	100	30	白サギWC8/32	1	60	30	65	5	トプロ #31	0.5	1.1	カブリン酸
2	0.2	0.8	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0.7	"
3	1	—	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	3.5	—
4	—	1	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	2.3	カブリン酸
5	0.4	0.6	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1.0	—
6	"	"	"	"	—	—	—	—	"	"	"	"	1.2	カブリン酸
7	"	"	"	"	白サギWC8/32	0.5	60	30	"	"	"	"	1.1	"
8	"	"	"	"	白サギA	2.5	"	"	"	"	"	"	1.0	"
9	0.2	0.5	"	"	白サギWC8/32	1	"	"	"	"	"	"	1.7	"
10	"	"	"	"	"	"	"	60	"	"	"	"	1.5	"
11	0.4	0.6	"	60	"	"	"	30	"	"	"	"	1.2	"
12	"	"	70	"	"	"	"	"	"	"	"	"	2.0	"
13	"	"	100	30	"	"	"	"	"	"	"	"	0.9	カブリン酸
14	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	ラクリン酸
15	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1.0	オレイン酸
16	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	酒石酸
17	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1.1	サリチル酸
18	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0.9	プロピオン酸
19	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1.0	酢 酸
20	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1.2	安息香酸
21	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1.1	O ₁₀ の3級カルボン酸
22	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	カブリン酸
23	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1.0	"

- 8 -

- 465 -

(5) 前記(4)で得られたポリオキシアルキレンアルキルエーテルの物性および金属腐食試験

イ) 物性試験

JIS-K2233に従って行った。

ロ) 金属腐食試験

ポリオキシアルキレンアルキルエーテル 85 部、潤滑剤としてグリセリンのプロピレンオキサイド反応体(平均分子量 3000) 15 部、インヒビターとしてリン酸トリクレジル 0.15 部、ベンゾトリアゾール 0.03 部、トリエタノールアミン 0.2 部を混合した配合品を得た。

同様に比較例-1 および-2 の配合品も得た。

これらの配合品について JIS-K2233 に従って金属腐食試験を行った。

物性および金属腐食試験結果を第3表に示す。

第3表において耐安定性は(250℃×40分)+(185℃+120分)で行ったもので、また金属の重量変化は+が増量を示し、他は減量を示す。

比較例-1 はメタノール 480 部に対し苛性カリ 1 部を 3 ℓ オートクレーブ中で溶解し、気相部を窒素ガスで置換後エチレンオキサイド 1840 部を温度 130~140℃、5 kg/cm² で滴下反応後さらにプロピレンオキサイド 780 部を滴下反応させ、反応終了後サリチル酸 25 部を添加し、温度 70℃ で 30 分間攪拌し、pH を 7.1 に調整、ついで温度 70℃ の粒状活性炭(武田薬品工業株式会社製・商品名 白さざし)固定床を通過させ、このものを 8mmHg、釜温 105℃ でトッピング

特開 昭51-138279 (4)

させ、低沸点組成物 155 部を留去し、精製品 3000 部を得たものである。

比較例-2 は、比較例-1 において得られた粗製ポリオキシアルキレングリコールモノメチルエーテルをサリチル酸の代りにオクタル酸 25 部を用い、比較例-1 と同様に精製して得たものである。

第 3 表

項目 試料	物 性 試 験				金 属 腐 食 試 験										沈 殿 物	
	安定性		耐 腐 性 (-50℃x360分)	pH	沸 点 (℃)	結 晶 (-40℃ (cst))	ブ リ キ		銅		ア ル ミ ニ ウ ム		鉄		黄 銅	
	原色	沈殿物	pH変動				重量変化 (%)	外観	重量変化 (%)	外観	重量変化 (%)	外観	重量変化 (%)	外観	重量変化 (%)	外観
1	なし	なし	変化なし	6.9-7.2	248-280	600-720	0.000	不変	0.000	不変	0.001	不変	0.002	不変	0.007	不変
2	"	"	"	"	"	"	0.002	"	"	"	0.002	"	0.004	"	0.009	"
3	黄色	"	-0.6	"	"	"	0.002	"	+0.008	"	0.007	同色	+0.018	サビ小	0.007	黄色
4	"	"	-0.8	"	"	"	0.005	"	+0.009	"	0.100	同色	+0.033	サビ大	0.033	褐色
5	"	"	-0.5	"	"	"	0.002	"	+0.008	"	0.021	同色	+0.010	サビ小	0.012	黄色
6	無色	"	-0.2	"	"	"	0.005	同色	+0.003	サビ大	0.039	同色	+0.018	サビ大	0.018	同色
7	なし	なし	変化なし	"	"	"	0.000	不変	0.000	不変	0.001	不変	0.002	不変	0.008	不変
8	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0.001	"	0.006	"
9	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0.002	"	0.003	"	0.008	"
10	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
11	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
12	無色	"	"	"	"	"	0.000	不変	0.000	不変	0.003	不変	0.003	不変	0.009	不変
13	なし	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	不変
14	"	"	"	"	"	"	0.000	不変	0.000	不変	0.001	不変	"	"	0.008	不変
15	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0.003	"
16	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
17	"	"	"	"	"	"	0.000	不変	0.000	不変	0.002	不変	0.003	不変	0.009	不変
18	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	不変
19	"	"	"	"	"	"	0.000	不変	0.000	不変	0.002	不変	0.009	不変	0.008	不変
20	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
21	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
22	黄色	"	-0.3	7.4	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
23	なし	"	-0.1	6.7	"	"	0.001	不変	0.001	不変	0.008	不変	0.012	不変	0.008	不変
比較試料	黄色	"	-1.05以内	6.8-7.0	248-280	710-740	0.000	"	0.000	"	0.004	"	+0.008	"	0.010	"
比較試料	"	"	"	"	"	"	0.020	"	"	"	0.008	"	"	"	0.030	"
比較試料	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0.070	サビ大

5. 前記以外の発明者

開 昭51—138279 (6)

キョウト フ ジョウヨウシアダ ヒメリ
京 都 府 城 陽 市 寺 田 礎 尻 87
コ ノヤシ カズ ヒコ
小 林 一 彦

キョウト シ ウキョウカダギヤエ モトチウ
京 都 市 右 京 区 樫 原 江 ノ 本 町 11
ア コウ ユウ シ
吾 郷 雄 司